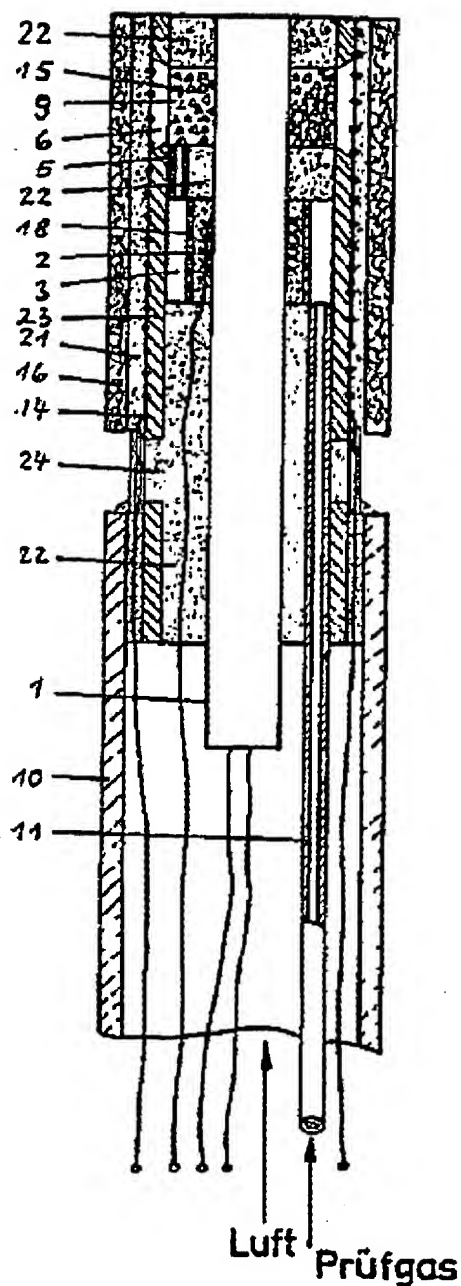


Abstract of **DE4239292**

On the side of a solid-electrolyte tube (1) with the measuring electrodes (2), channels are provided in the form of connected tubes (5,11), bores, annular gaps (3), incisions (6), spiral grooves, and pores in hardened ceramic masses or spatial extensions (9). These connect the gas space around the electrode in two directions, with the space contg. the gas to be measured and with the interior of the tube through which a test gas can be introduced. An electric heater (14) is covered with porous ceramic (21) and sleeved with a ceramic filter (16). **USE/ADVANTAGE** - Esp. for gas analysis in industrial furnaces and combustion plants. Electrode mfd. if necessary from conductive powder can be exposed to test gas without dismantling of probe.



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 42 39 292 A 1

51 Int. Cl.⁵:

G 01 N 27/409

21 Aktenzeichen: P 42 39 292.6

22 Anmeldetag: 23. 11. 92

43 Offenlegungstag: 26. 5. 94

DE 42 39 292 A 1

71 Anmelder:

Zirox Sensoren & Elektronik GmbH, 17489
Greifswald, DE

72 Erfinder:

Möbius, Hans-Heinrich, Dr., O-2200 Greifswald, DE;
Hartmann, Erhard, O-2200 Greifswald, DE; Brunner,
Eckhard, O-2200 Greifswald, DE; Zastrow, Wilfried,
O-2200 Greifswald, DE

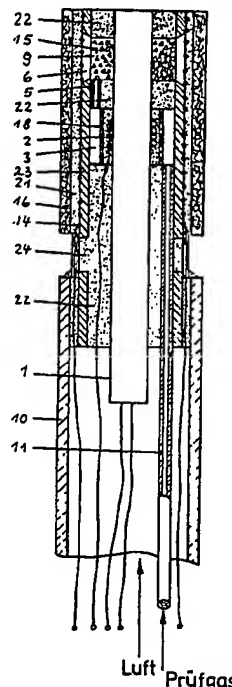
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Prüfbare Sauerstoff-Meßsonde für den Einsatz bei normalen bis zu sehr hohen Temperaturen

57 Für Sonden mit galvanischen Festelektrolytzellen als Sensoren zur Sauerstoff-Messung in Industriegasen bis zu sehr hohen Temperaturen sind keine Vorrichtungen zur Prüfung auf Meßfehler ohne Sondenausbau bekannt. Gesucht werden in situ prüfbare Sonden, die von niedrigen bis zu hohen Temperaturen einsetzbar und deren Elektroden auch als Pulverelektroden ausführbar sind.

Auf der Seite des Festelektrolytrohrs mit der Meßelektrode sind Kanäle in Form von verbundenen Röhren (5, 11), Bohrungen, Ringspalten (3), Einschnitten (6), spiralartigen Nuten, Poren in keramischer verfestigter Masse oder räumlichen Erweiterungen (9) vorgesehen, die den Gasraum um die Meßelektrode in zwei Richtungen mit anderen Räumen verbinden, einerseits mit dem das Meßgas enthaltenden Raum und andererseits mit dem Innenraum des Sondenrohrs, durch den Prüfgas zur Sondenprüfung heranführbar ist. Die Anordnung ist mit Elektroofen (14) und leitfähigem Elektrodenpulver unter porösem keramischen Hüllrohr (18) herstellbar.

Die Sonde eignet sich u. a. zur Kontrolle der Gaszusammensetzung in Kammeröfen, in denen zyklisch Brenngut von normaler bis zu hoher Temperatur aufgeheizt und abgekühlt wird.



DE 42 39 292 A 1

Die Erfindung betrifft eine prüfbare Sauerstoff-Meßsonde für den Einsatz bei normalen bis zu hohen Umgebungstemperaturen, insbesondere in Gasen von Industrieöfen und Abgasen von Verbrennungsanlagen, bestehend aus gasdichtem Trägerrohr mit am vorderen Ende montiertem Sensor, der je nach gewünschter Breite des Arbeitstemperaturbereichs eine oder keine Umbauung mit einer elektrischen Heizvorrichtung aufweist.

Zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken in Industriegasen sind Sonden bekannt, die mit einseitig geschlossenem oder beidseitig offenem Festelektrolytrohr und darauf auf gegenüberliegenden Teilen der Oberfläche angeordneten Elektroden in keramischer loser oder fester Einbettmasse gestaltet sind (DD-PS 2 61 071 und 2 60 420). Andere Sonden für den gleichen Zweck mit Verschraubungen oder Einschmelzungen von Festelektrolytteilen sind mit einer durch den Verschluß des Trägerrohrs in dessen Inneres führenden Leitung für Prüfgas ausgerüstet (DD-PS 1 11 248), wodurch sie in situ, das heißt im eingebauten Zustand, mit einem Gas bekannter Zusammensetzung auf die Richtigkeit der gelieferten Sensorsignale prüfbar und nötigenfalls kalibrierbar sind.

Die Prüfbarkeit von Sauerstoffmeßsonden ist besonders erwünscht und nötig für Sonden mit Umgebungstemperaturen im Bereich bis 800°C. In diesem Bereich, der für Anwendungen in Kraft- und Heizwerken wichtig ist, können Störungen wie Filterverstopfungen, Elektrodenvergiftungen oder Mischpotentialbildungen auftreten. Da die Sonden für diesen Anwendungsbereich mit überwiegend metallischen Werkstoffen herstellbar sind, bietet der Einbau von Prüfeinrichtungen hier keine besonderen Probleme.

Im Hochtemperaturbereich, für den man die Sonden weitgehend aus keramischen Werkstoffen herstellt, hat man in der Praxis bisher auf die Realisierung der Prüfbarkeit in situ in der Regel verzichtet, und zwar offenbar aus zwei Gründen.

Zum einen bestehen für niedrige Temperaturen charakteristische Störungsmöglichkeiten im Hochtemperaturbereich nicht, so daß man bei zweckmäßiger Sondenkonstruktion ohne Kalibrierung allein mit der Nernstschen Gleichung dort gewonnene Sensorsignale vielfach richtig auswerten kann. Zum anderen bereitet es mit keramischen Teilen Schwierigkeiten, langzeitstabile bruchunempfindliche Prüfvorrichtungen im Inneren von Hochtemperatursonden zu verwirklichen.

Tatsächlich können aber im Langzeitbetrieb auch bei Hochtemperatursonden für den Einsatzbereich typische Störungen auftreten, z. B. Verflüchtigung oder chemische Reaktionen der zur Herstellung der Elektroden verwendeten Edelmetalle, Bildung von Undichtigkeiten (Lecks, Risse) im Festelektrolyten oder in keramischen Bauteilen infolge von Reaktionen mit Dämpfen aus dem Meßgas und dadurch bedingten Sinterprozessen oder Angriffen an Korngrenzen. Falls man die Sonden in automatischen Prozeßregelungen einsetzen will, sollten zur Kontrolle ihrer Verlässlichkeit auch Hochtemperatursonden in situ prüfbar sein.

Weiterhin gibt es Einsatzfälle, in denen Festelektrolyt-Sauerstoffmeßsonden von niedriger bis zu hoher Umgebungstemperatur zuverlässig verwendbar sein müssen, z. B. bei der Kontrolle des Brennens von Porzellan oder technischer Keramik in Öfen, in denen das Brenngut ruht und erst zu-, dann abnehmenden Tempe-

raturen sowie wechselnden Gasmedien (oxydierend, reduzierend, neutral) ausgesetzt wird. Hier möchte man bei niedrigen wie hohen Temperaturen mit Gasen verschiedener Zusammensetzung die Richtigkeit der Sondersignale während der Ofenfahrt prüfen können.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Realisierung der Prüfbarkeit bei den ansonsten vorteilhaften Festelektrolytsonden mit Pulverelektroden (DD-PS 2 60 420).

In der Praxis wäre es also ein Fortschritt, wenn es gelingt, zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken Sonden herzustellen, die sich für den Einsatz von niedrigen bis zu hohen Temperaturen eignen, die im gesamten Temperaturbereich in situ prüfbar und deren Elektroden auch als Pulverelektroden ausführbar sind.

Die technische Aufgabe besteht darin, wenig bruchempfindliche Sonden aus hochtemperaturstabilen Werkstoffen so zu gestalten, daß die dem Meßgas ausgesetzte, nötigenfalls mit leitfähigen Pulvern ausgeführte Elektrode ohne Ausbau der Sonde auch einem Prüfgas ausgesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß auf der Seite des Festelektrolytrohrs, die die Meßelektrode trägt, Kanäle oder ein Kanal in Form von verbundenen Ringspalten, Bohrungen, Röhren, Einschnitten, spiralartigen Nuten, Poren in keramischer verfestigter Masse oder räumlichen Erweiterungen vorhanden sind, die den Gasraum um die Meßelektrode in zwei Richtungen mit anderen Räumen verbinden, nämlich einerseits mit dem die Sonde umgebenden, das Meßgas enthaltenden Raum und andererseits mit dem Innenraum des Trägerrohrs, aus dem sie zur Sondenprüfung über eine Prüfgasleitung mit Prüfgas beschickbar sind und durch das Prüfgasüberschuß aus einer Gasleitung im Verschlußteil des Trägerrohrs ausströmen kann, wobei die bei niedrigen Umgebungstemperaturen benötigte Heizvorrichtung wie der gesamte, den Sensor enthaltende Sondenkopf aus bei hohen Umgebungstemperaturen langzeitstabilen Teilen besteht.

Die Prüfgasleitung endet ohne direkte Anbindung an einen der den Kanal bildenden Räume im Innenraum des Trägerrohrs, oder ein Teil der Prüfgasleitung bildet einen Teil des Kanals zur Prüfgasbeschickung des Meßelektrodenraums.

Räume um die Meßelektrode herum, räumliche Erweiterungen der Kanäle und Räume im Trägerrohr enthalten körniges keramisches Material. Gegen das Eindringen von Partikeln aus dem Meßgas liegen die meßgasseitigen Öffnungen der Kanäle geschützt im Trägerrohr zurückgezogen oder sind von einem Filterkörper überdeckt. Als Prüfgasleitung können auch Kapillaren eines Mehrfachkapillarrohrs dienen.

Zur Optimierung der Lage des Sensors in der Heizvorrichtung ist das Festelektrolytrohr mit den daran befestigten Teilen axial zur Heizvorrichtung verschiebbar in der Sonde montiert.

Die in dieser Schrift dargelegte Problemlösung läßt sich in Sonden auf verschiedene Weise realisieren. Einige mögliche Ausführungsformen werden im folgenden als Beispiele in Aufbau und Funktion beschrieben.

Die Zeichnungen zeigen mit

Fig. 1 eine Sonde ohne elektrische Heizvorrichtung mit einseitig geschlossenem Festelektrolytrohr, mit Pulverelektroden auf beiden Seiten, mit einem von der Prüfgasleitung getrennten Kanal, der teils ein Ringspalt, teils eine Röhre oder Bohrung ist,

Fig. 2 eine Sonde ohne elektrische Heizvorrichtung mit beidseitig offenem Festelektrolytrohr, mit von der

Prüfgasleitung getrennten Kanälen, teils in Form der Poren in grobporöser keramischer Masse, teils in Form von Ringspalten,

Fig. 3 eine Sonde mit elektrischer Heizvorrichtung, mit beidseitig offenem Festelektrolytrohr (nicht gezeichnetes Inneres etwa wie in Fig. 2) und mit einer Prüfgasleitung, die einen Teil des Kanals bildet, der Prüfgas durch einen ringförmigen Raum um eine Meß-Pulverelektrode in einen weiteren ringförmigen, mit körnigem Material gefüllten Raum mit Ausgängen unter einem Filterrohr führt,

Fig. 4 eine Sonde mit elektrischer Heizvorrichtung, mit beidseitig offenem Festelektrolytrohr (nicht gezeichnetes Inneres etwa wie in Fig. 2) und mit einem von der Prüfgasleitung getrennten Kanal, der teilweise aus spiralförmigen Nuten besteht, wobei der Festelektrolyt-Sensor in dem mit grobstückigem keramischen Material verfüllten Trägerrohr axial verschiebbar montiert ist.

In der Sonde nach Fig. 1 ist die Meßelektrode 2 auf dem einseitig geschlossenen Festelektrolytrohr 1 mit Hilfe des porösen Keramikrohrs 18 als Pulverelektrode gestaltet, d. h. sie enthält lose Körner aus elektronisch, ionisch oder gemischtleitendem Material als Einbettung eines metallischen Gebildes. Der Kanal, durch den über die Prüfgasleitung 11 Prüfgas über die Meßelektrode 2 geleitet werden kann, wird durch den Ringspalt 3 zwischen dem gasdichten keramischen Rohr 19 und dem porösen Keramikrohr 18, durch die räumliche Erweiterung 9 und die Bohrung 4 in der verfestigten keramischen Masse 8 gebildet. Ist das poröse Keramikrohr außen mit einem knapp in das Rohr 19 passenden Gewinde versehen, so ergibt sich eine bessere Zentrierung der Teile und ein spiralförmiger Kanal. Wenn die durch den Verschlußteil 13 der Sonde gelegte Zuleitung 11 und Ableitung 12 für Prüfgas verschlossen sind, wird über die Bohrung 4 mit der Umgebung der Sonde fortwährend Analysengas ausgetauscht, und die Meßelektrode 2 liefert in Gegenschaltung zu der ständig unter Luft stehenden Innenelektrode die zur kontinuierlichen Gasanalyse nutzbaren elektrischen Signale. Zur Prüfung des Sensors ist durch die Prüfgasleitung 11 soviel Gas mit bekannter Konzentration der zu bestimmenden Gaskomponente zu drücken, daß Prüfgasüberschuß durch die geöffnete Gasleitung 12 abströmt und das Analysengas aus dem Trägerrohr 10 sowie aus den Räumen 3, 4 und 9 verdrängt.

In der Sonde nach Fig. 2 befindet sich auf dem beidseitig offenen Festelektrolytrohr 1, durch das kontinuierlich Luft als Bezugsgas über die innere Elektrode in das außen vorbeiströmende Analysengas geleitet wird, eine Meßelektrode 2, die von einer grob porösen, durchgehende Kanäle aufweisenden, verfestigten keramischen Masse 8 mit keramischem Fasermaterial 20 als Schicht an der Wand des Trägerrohrs 10 umgeben ist. Über die Ringspalte 3 und die Poren in der Masse 8 wird fortwährend Analysengas mit der Umgebung der Meßelektrode 2 ausgetauscht. Zur Prüfung der Sonde wird über die ansonsten verschlossenen Gasleitungen 11 und 12 Prüfgas durch den Innenraum des Trägerrohrs 10 gedrückt, wobei die Aufrechterhaltung eines zweckentsprechenden Überdrucks des Gases im Trägerrohr 10 gegenüber dem Druck im Analysengasraum garantiert, daß über die Poren in der Masse 8 auch die Meßelektrode 2 von Prüfgas umgeben ist.

In der Sonde nach Fig. 3 befindet sich der Sensor, dessen Inneres (im Detail nicht wiedergegeben) kontinuierlich von Luft als Bezugsgas durchströmt wird, axi-

alsymmetrisch in einer Heizvorrichtung 14, die von einer porösen keramischen Einbettmasse 21 überdeckt und von dem Filterkörper 16 umhüllt ist. Die Meßelektrode 2, die als Pulverelektrode unter einem porösen Keramikrohr 18 ausgeführt sein kann, ist von einem Ringspalt 3 umgeben, der über die Prüfgasleitung 11 mit Prüfgas direkt durchspült werden kann oder über den keramischen Filterkörper 16, die poröse keramische Einbettmasse 21, die Einschnitte 6, die räumliche Erweiterung 9 mit dem körnigen keramischen Material 15 und die Röhre 5 im Austausch von Analysengas mit der Umgebung des Sondenkopfes steht. Die Anordnung der einzelnen Teile des Kanals im Sondenkopf wird mit Hilfe einer feinporösen keramischen Einbettmasse 22 hergestellt. Zur Vermeidung des Vordringens von Luft aus dem Innenraum des Trägerrohrs 10 durch das keramische Heizvorrichtungsrohr 23 enthält dieses Rohr 23 Öffnungen 24, durch die das Analysengas ständig die Poren in der Einbettmasse 22 ausspült.

Auch in der Sonde nach Fig. 4 befindet sich der Sensor, dessen Inneres (im Detail nicht wiedergegeben) kontinuierlich von Luft als Bezugsgas durchströmt wird, axialsymmetrisch in einer Heizvorrichtung 14. Der Sensor mit der Heizvorrichtung 14, die mit keramischem Fasermaterial 20 nach außen thermisch isoliert ist, steckt jedoch voll im Trägerrohr 10, das mit grobkörnigem keramischen Material 15 gefüllt ist. Der Sensor mit dem Festelektrolytrohr 1 und der Meßelektrode 2 ist im (nicht gezeichneten) Verschlußteil des Trägerrohrs 10 so montiert, daß man durch axiale Verschiebungen die Lage der galvanischen Zelle in der Heizvorrichtung 14 optimieren kann. Durch eine spiralförmige Nut 7 in einem keramischen Hilfskörper 25 wird fortwährend Analysengas mit der Umgebung der Meßelektrode 2 ausgetauscht. Zum Prüfen der Sonde wird Prüfgas durch eine als Prüfgasleitung 11 dienende Kapillare des Mehrfachkapillarrohrs 17 und durch die spiralförmige Nut 7 im keramischen Heizvorrichtungsrohr 23 über die Meßelektrode 2 geleitet.

Auf Grund der Sondengestaltung mit keramischen Rohren und (dimensionsstabilen, also nicht schwindenden) Einbettmassen sind die beschriebenen Sonden bis zu hohen Temperaturen mehr oder weniger langfristig einsetzbar, und zwar auch mit (im oberen Temperaturbereich abgeschalteten) Heizvorrichtungen, wenn diese mit zunderfesten Metalldrähten ausgeführt sind. Die Verwendung der keramischen Einbettmassen gewährleistet hohe Temperaturwechselbeständigkeit und damit Langzeitstabilität. Diese Eigenschaften werden weiterhin erreicht, weil Anordnungen mit kurzen Festelektrolytrohren wählbar sind und vor Einwirkungen aggressiver Analysengase das dickwandige Trägerrohr und eventuell zusätzliche Außenummantelungen schützen.

Liste der Bezugszeichen

- 1 Festelektrolytrohr
- 2 Meßelektrode
- 3 Ringspalt
- 4 Bohrung
- 5 Röhre
- 6 Einschnitt
- 7 spiralförmige Nut
- 8 verfestigte keramische Masse
- 9 räumliche Erweiterung
- 10 Trägerrohr
- 11 Prüfgasleitung

12 Gasleitung

13 Verschlußteil 14 Heizvorrichtung 15 körniges keramisches Material 16 keramischer Filterkörper 17 Mehrfachkapillarrohr 18 poröses Keramikrohr 19 gasdichtes Keramikrohr 20 keramisches Fasermaterial 21 poröse keramische Einbettmasse 22 feinporöse keramische Einbettmasse 23 keramisches Heizvorrichtungrohr 24 Öffnungen 25 keramischer Hilfskörper

kennzeichnet, daß das Festelektrolytrohr (1) mit den an ihm befestigten Teilen axial zur Heizvorrichtung (14) verschiebbar in der Sonde montiert ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Prüfbare Sauerstoff-Meßsonde für den Einsatz bei normalen bis zu hohen Umgebungstemperaturen, bestehend aus einem Sensor mit einseitig geschlossenem oder beidseitig offenem Festelektrolytrohr und darauf auf gegenüberliegenden Teilen der Oberfläche angeordneten Elektroden, je nach gewünschter Breite des Arbeitstemperaturbereichs mit oder ohne Umbauung mit einer elektrischen Heizvorrichtung, montiert am vorderen Ende eines gasdichten Trägerrohrs, das in seinem Verschlußteil eine ins Innere der Sonde führende Leitung für Prüfgas enthält, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Seite des Festelektrolytrohrs (1), die die Meßelektrode (2) trägt, Kanäle oder ein Kanal in Form von verbundenen Ringspalten (3), Bohrungen (4), Röhren (5), Einschnitten (6), spiralförmigen Nuten (7), Poren in verfestigter keramischer Masse (8) oder räumlichen Erweiterungen (9) vorhanden sind, die den Gasraum um die Meßelektrode (2) in zwei Richtungen mit anderen Räumen verbinden, nämlich einerseits mit dem die Sonde umgebenden, das Meßgas enthaltenden Raum und andererseits mit dem Innenraum des Trägerrohrs (10), aus dem sie zur Sondenprüfung über die Prüfgasleitung (11) mit Prüfgas beschickbar sind und durch das Prüfgasüberschuß aus einer Gasleitung (12) im Verschlußteil (13) des Trägerrohrs (10) ausströmen kann, wobei die bei niedrigen Umgebungstemperaturen benötigte Heizvorrichtung (14) wie der gesamte, den Sensor enthaltende Sondenkopf aus bei hohen Umgebungstemperaturen langzeitstabilen Teilen besteht.

2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Prüfgasleitung (11) ohne direkte Anbindung an einen der den Kanal bildenden Räume (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) im Innenraum des Trägerrohrs (10) endet.

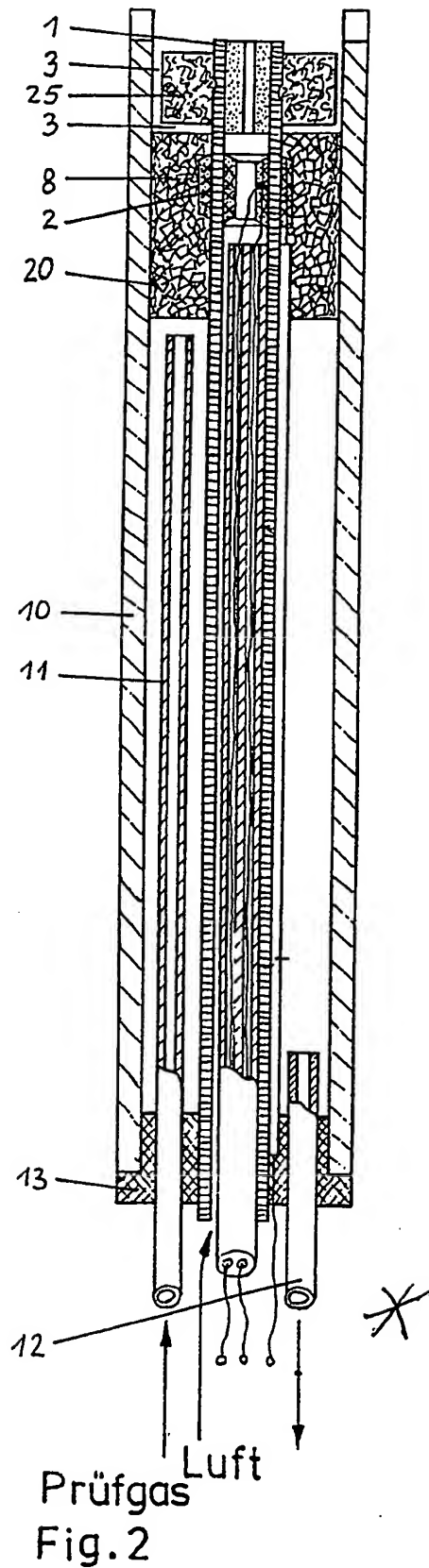
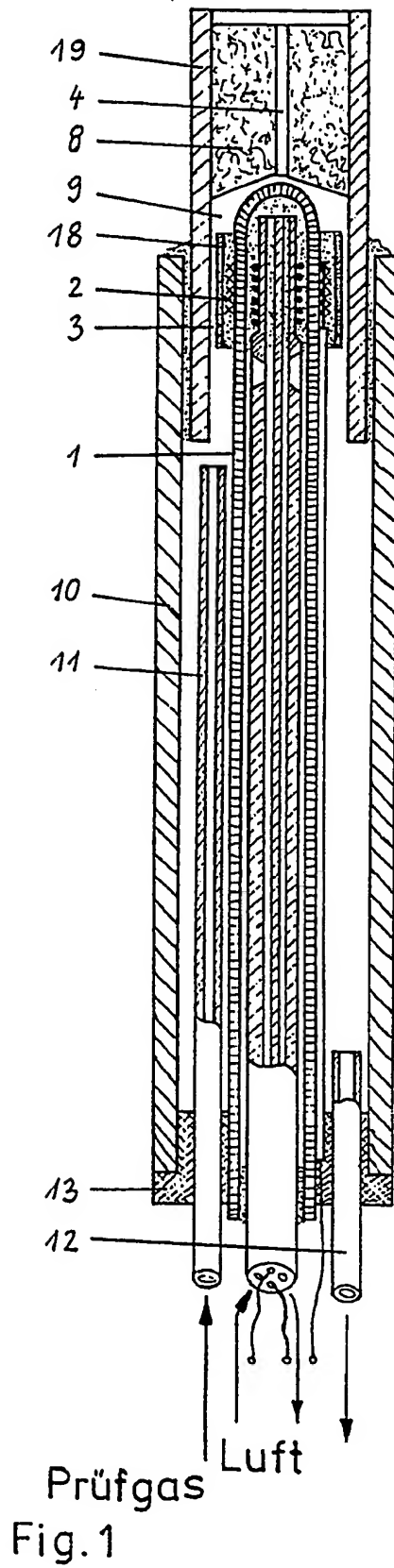
3. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Prüfgasleitung (11) einen Teil des Kanals zur Prüfgasbeschickung des Meßelektrodenraums bildet.

4. Einrichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Räume um die Meßelektrode (2) herum, räumliche Erweiterungen (9) der Kanäle und Räume im Trägerrohr (10) körniges keramisches Material (15) enthalten.

5. Einrichtung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß meßgasseitige Öffnungen der Kanäle gegen das Eindringen von Partikeln aus dem Meßgas geschützt im Trägerrohr (10) zurückgezogen liegen oder von einem Filterkörper (16) überdeckt sind.

6. Einrichtung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Kapillaren von Mehrfachkapillarrohren (17) die Prüfgasleitung (11) bilden.

7. Einrichtung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch ge-



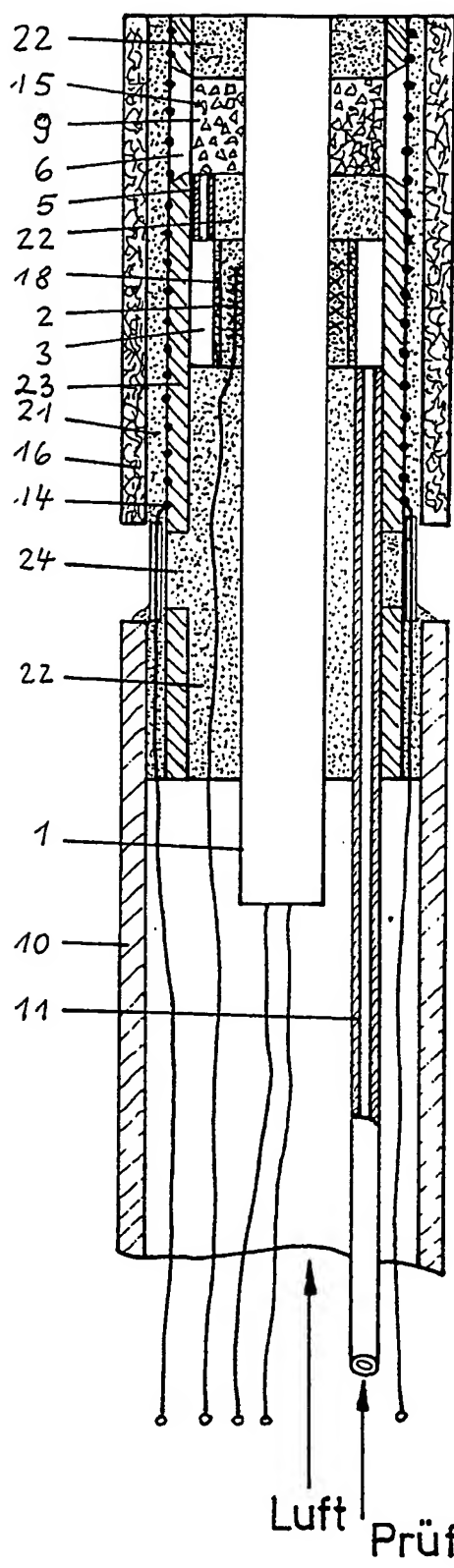


Fig. 3

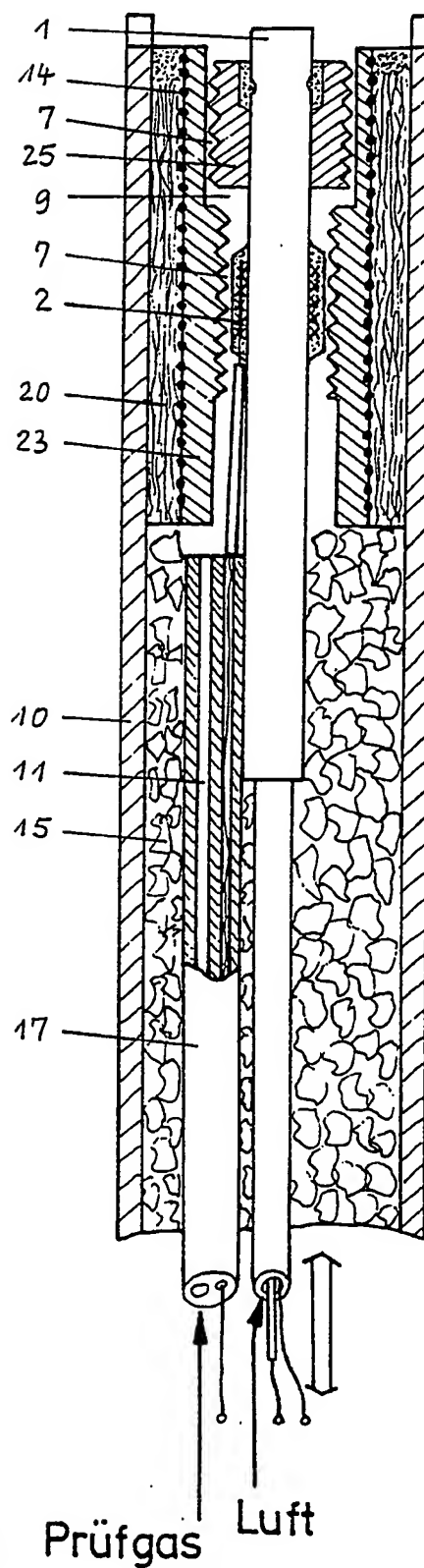


Fig. 4